

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 99 1159	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des Internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/07166	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 27/09/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
Anmelder METALLVEREDLUNG GMBH & CO. KG et al.		

Dieser Internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser Internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der Sprache ist die Internationale Recherche auf der Grundlage der Internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der Internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der Internationalen Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz ist die Internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

in der Internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

zusammen mit der Internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der Internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses Internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Anmelder vorgeschlagen

weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Albenzeichen

PCT/EP 99/07166

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G21F1/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G21F

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 36972 A (METALLVEREDLUNG GMBH & CO KG) 21. November 1996 (1996-11-21) Ansprüche 1-5,11-14,19-22	1-4, 10-12, 14, 15
A	WO 98 59344 A (WILBUER KLAUS LEO ;DIERSCH RUDOLF (DE); GNB GMBH (DE); METHLING DI) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-13	1-4,7, 9-15
A	US 4 227 928 A (WANG CHIH-CHUNG) 14. Oktober 1980 (1980-10-14) Ansprüche 1-5	1-4,7, 9-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausserordentl.)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Anmeldedatum des Internationalen Recherchenberichts

29. März 2000

07/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deroubaix, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen

P 99/07166

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBERENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198602 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class K07, AN 1986-010673 XP002134300 & JP 60 235096 A (MITSUBISHI METAL CORP), 21. November 1985 (1985-11-21) Zusammenfassung	1-3, 9, 10, 15
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 218 (C-245), 4. Oktober 1984 (1984-10-04) & JP 59 102953 A (RIN KAGAKU KOGYO KK), 14. Juni 1984 (1984-06-14) Zusammenfassung	1, 3, 15
A	EP 0 055 679 A (FRAMATOME SA ;METALLISATION CIE FRANCAISE (FR)) 7. Juli 1982 (1982-07-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4, 7-12	1-3, 9-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9636972	A 21-11-1996	DE 19517415	A	21-11-1996
		DE 19532368	A	06-03-1997
		DE 19680456	D	16-10-1997
WO 9859344	A 30-12-1998	NONE		
US 4227928	A 14-10-1980	NONE		
JP 60235096	A 21-11-1985	JP 1636948	C	31-01-1992
		JP 2063199	B	27-12-1990
JP 59102953	A 14-06-1984	JP 1612073	C	30-07-1991
		JP 2038108	B	29-08-1990
EP 0055679	A 07-07-1982	BR 8108942	A	14-12-1982
		ES 511154	D	16-11-1984
		ES 8506411	A	01-11-1985
		ES 511155	D	16-11-1984
		ES 8506412	A	01-11-1985
		WO 8202453	A	22-07-1982
		YU 305181	A	30-04-1986
		ZA 8109021	A	24-11-1982

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/24198 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G21F 1/08**

Leo [DE/DE]; Gesundheitsstrasse 14a, D-42699 Solingen (DE). DIERSCH, Rudolf [DE/DE]; Virchowstrasse 51, D-45147 Essen (DE). STELZER, Hermann [DE/DE]; Apolloniastrasse 171, D-52080 Aachen (DE). PATZELT, Matthias [DE/DE]; Walkmühlstrasse 20, D-65195 Wiesbaden (DE). METHLING, Dieter [DE/DE]; Kehre 9, D-45525 Hattingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP99/07166**

(22) Internationales Anmelde datum:
27. September 1999 (27.09.1999)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(74) Anwalt: **STENGER, WATZKE & RING**; Kaiser-Friedrich-Ring 70, D-40547 Düsseldorf (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(81) Bestimmungsstaaten (national): **CZ, JP, KR, RU, UA, US.**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **METALLVEREDLUNG GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Höhscheider Weg 25, D-42699 Solingen (DE). **GNB GESELLSCHAFT FÜR NUKLEAR-BEHÄLTER MBH** [DE/DE]; Hollestrasse 7a, D-45127 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WILBUER, Klaus**,

Veröffentlicht:

— *Mit internationalem Recherchenbericht.*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING A COATING FOR ABSORPTION OF NEUTRONS PRODUCED IN NUCLEAR REACTIONS OF RADIOACTIVE MATERIALS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER BESCHICHTUNG ZUR ABSORPTION DER BEI DER KERN-REAKTION RADIOAKTIVER MATERIALIEN ENTSTEHENDEN NEUTRONEN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a coating for absorption of neutrons produced in nuclear reactions of radioactive materials which can be applied in an economically feasible and simple manner, increases the effectivity of absorption, enables greater variability of base material used and variability of shape of said shielding elements and in particular the production of lighter shielding elements with at least the same absorption quality. The invention also relates to a method for producing a coating for absorption of neutrons produced in nuclear reactions of radioactive materials. At least one part of a shielding element consisting of base material is provided at its surface designed therefor with a layer made of an element with a high neutron capture section and a metallic element in a dispersion bath. Said metallic element can be deposited by electrolytic or autocatalytic means. During the coating process, a relative movement between a surface to be coated and a dispersion bath is effected at least temporarily, whereby the element with a larger neutron capture section is present in an electrically conducting compound in said dispersion bath.

A1

WO 01/24198

(57) Zusammenfassung: Um ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen anzugeben, welches wirtschaftlich und einfach anwendbar ist, die Effektivität der Absorption erhöht, hinsichtlich der Basismaterialien und Form der Abschirmelemente größere Variabilität zuläßt und insbesondere die Herstellung leichterer Abschirmelemente bei mindestens gleichen Absorptionsqualitäten ermöglicht, wird vorgeschlagen ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus einem Basismaterial bestehenden Abschirmelementes an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Dispersionsbad mit einer aus einem Element mit hoher Neutroneneinfangssektion und einem elektrolytisch bzw. autokatalytisch abscheidbaren metallischen Element gebildeten Schicht versehen wird, wobei während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird, wobei das Element mit hoher Neutroneneinfangssektion in einer elektrisch leitenden Verbindung im Dispersionsbad vorliegt.

Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen. Die Erfindung betrifft auch ein nach dem Verfahren hergestelltes Absorberelement.

Für die Behandlung der insbesondere aus dem Gebiet der Kernreaktortechnik stammenden radioaktiven Materialien werden diese je nach Aufgabenstellung, Material und Zustand beispielsweise zum Wechsel und/oder zur Überprüfung sowie zum Transport und/oder Lagerung zur Vermeidung von weiteren Kernreaktionen durch die zwangsläufig abgestrahlten Neutronen voneinander abgeschirmt. Zur Erreichung einer gewünschten Neutronenabsorption werden üblicherweise Absorberelemente in Form verschiedenartiger Schäfte, Kanister, Rohre oder ähnlicher Konfiguration hergestellt, die einen Neutronen aussendenden Gegenstand umgeben und ihn dadurch abschirmen. Der Einsatz solcher Absorberelemente ermöglicht beispielsweise die kompakte Lagerung Neutronen abgebender Elemente, insbesondere Brennelemente aus Kernkraftanlagen.

Aus der EP 0 385 187 A1 ist ein Brennelement-Lagergestell bekannt, bei dem Absorberbleche eine Anzahl von Schächten bilden, die die Brennelemente über deren gesamter Länge umschließen. Bei diesen Absorberelementen handelt es sich um Schäfte bzw. Rohre aus einem Neutronen absorbierenden Material, zum Beispiel Borstahl, einem Edelstahl mit einem Boranteil von 1 bis 2 %. Abgesehen von dem erforderlichen Herstellungsaufwand sind diese Absorberelemente überaus kostenintensiv und der Wirkungsgrad ist wegen des beschränkten Boranteils begrenzt. Bei dem Versuch, den Boranteil zu erhöhen, wurde die Abscheidung einer Bor-Nickel-Legierung überprüft. Der Boranteil kann zwar auf bis zu 8 % erhöht werden, jedoch erhöhen sich auch die Kosten etwa um den Faktor 10, so daß ein wirtschaftlicher Einsatz derartiger Rohre nicht in Frage kommen kann.

Für andere Aufgaben, beispielsweise den Transport und/oder die Lagerung radioaktiver Materialien, werden Verfahren eingesetzt, bei welchen auf den metallischen Oberflächen von Behältern Nickelschichten abgeschieden werden.

In der US-PS 4 218 622 ist ein zusammengesetztes Absorberelement beschrieben, welches eine dünne Trägerfolie oder ein dünnes Trägerblech aufweist, auf das eine Polymermatrix aufgetragen ist, in die Borcarbid-Partikel eingelagert sind. Als Material der Trägerfolie bzw. des Trägerblechs wird bevorzugt glasfaserverstärktes Polymer verwendet. Die Borcarbid-Partikel sind gleichmäßig an der Oberfläche der Polymärmatrix verteilt, mit einer Borkonzentration von bis zu 0,1 g/cm². Bei einer Verwendung des zusammengesetzten Absorbenteils in einem Brennelement-Lagergestell hat dieses Absorberelement eine Dicke von bis zu 7 mm, ist in Form einer Folie oder eines Blechs ausgestaltet und zwischen einer inneren Wand und einer äußeren Wand aufgehängt. Ob eine homogene Verteilung der an der Oberfläche der Polymermatrix angeordneten Borcarbid-Partikel über eine längere Zeit gewährleistet ist, insbesondere im Hinblick auf

einen möglichen Abrieb an der Oberfläche, kann der US-PS 4 218 622 nicht entnommen werden.

In der EP 0 016 252 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines neutronenabsorbierenden Absorberelementes beschrieben. In dem Verfahren wird mittels Plasmasprühens Borcarbid zusammen mit einer metallischen Substanz auf ein Substrat aufgebracht, wobei das Borcarbid in eine Matrix aus einer metallischen Substanz eingebunden wird. Das Verfahren erfolgt zudem so, daß eine Oxidation des Bors vermieden wird. Das so hergestellte Absorberelement soll gegenüber einem flüssigen Medium, wie es beispielsweise in einem Brennelement-Lagerbecken vorliegt, stabil sein. Die Dicke der mittels Plasmasprühens aufgebrachten Schicht aus Metall und Borcarbid beträgt mindestens 500 µm. Der Anteil des Borcarbids beträgt etwa 50 Vol.-%. Als metallische Substanz kommen Aluminium, Kupfer und rostfreier Stahl in Betracht, wobei das Substrat dieselbe metallische Substanz wie die aufgesprühte Schicht enthält. Zur Erreichung einer wirksamen Neutronenabsorption ist eine relativ dicke Schicht auf Borcarbid erforderlich, insbesondere beträgt die Dicke der Schicht 3 bis 6 mm.

Aus der DE-AS 1 037 302 und der DE 2 361 363 ist es bekannt, Rohre, insbesondere Konservendosen, auf ihrer Außenfläche auf elektrolytischem Wege mit Absorbermaterial zum Schutz gegen radioaktive Strahlungen zu versehen. Hinsichtlich der verfahrenstechnischen Vorgänge und Vorrichtungen zur technischen Durchführung der physikalisch-chemischen Zustandsänderungen und Stoffwandlungen zum Aufbringen der Absorbermaterialien können aus der DE-AS-1 037 302 und der DE 2 361 363 keine Informationen entnommen werden.

Aus der EP 0 055 679 A2 sind Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen bekannt, wobei Borcarbid entweder in einem Plasmabeschichtungsverfahren auf die Oberfläche des Abschirmelementes aufgebracht, oder nach einer

elektrolytischen oder chemischen Vorvernickelung des Abschirmelements Borcarbid als Pulver auf die Oberfläche gestreut und das Abschirmelement anschließend elektrolytisch oder chemisch nachvernickelt wird. Nach diesen Verfahren lassen nur geringe Borcarbiddmengen in Größenordnungen um 20 Gew.-% in bezug auf Nickel auf die Oberfläche aufbringen. Es bedarf somit sehr starker Schichten, so daß diese vorbekannten Verfahren unwirtschaftlich sind. In der Praxis wurden diese Verfahren nicht weiter eingesetzt, da sie verfahrenstechnisch auch nicht konkret realisierbar sind. Das Auftragen eines Pulvers auf eine Oberfläche im Sinne von Aufstreuen ist keine Maßnahme, die eine gesicherte industrielle Produktion gewährleistet.

Sämtliche vorbekannten Verfahren und danach hergestellten Abschirmelemente können als unwirtschaftlich im Sinne von großen Herstellungskosten und einem großem Materialaufwand angesehen werden. Darüber hinaus ist die Variabilität der Form der Abschirmelemente und die Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten eingeschränkt.

Die Herstellung von Borstahl ist überaus aufwendig. Der Stahl wird aufgeschmolzen und Bor wird durch aufwendige Verfahren bis hin zur 10-Wertigkeit angereichert und mit dem aufgeschmolzenen Stahl vermischt. Es ergibt sich ein Borstahl mit 1,1 bis 1,4 Gew.-% Bor. Dieser Stahl lässt sich sehr schlecht bearbeiten, ist überaus spröde und lässt sich schlecht schweißen. Daraus hergestellte Abschirmelemente haben ein äußerst hohes Gewicht bei durchschnittlichen Absorptionseigenschaften. Beispielsweise sind aus Borstahl hergestellte Lagerinnenbehälter, sogenannte Körbe, für die Zwischenlagerung von Brennelementen bekannt, die ein Gewicht von ca. 10 t aufweisen.

Aus der WO 98/59344 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Neutronenabsorption bekannt, wobei entsprechende Oberflächen eines Abschirmelements mit einer Bor/Nickel-Schicht versehen wird, wobei in dem

Dispersionsbad Bor in Elementarform oder Borcarbid vorliegen. Zwar lassen sich hohe Boreinbauraten erzielen, jedoch ist die Einbaurate bei Verwendung von Bor in Elementarform begrenzt und die Beschichtung weist eine große Härte und damit eine hohe Sprödigkeit auf. Borcarbid hat nur schlecht leitende Eigenschaften, allenfalls Halbleitereigenschaften, und ist damit elektrolytisch schwer bzw. gar nicht steuerbar. Daraus ergeben sich nur langsame Schichtaufbauten und schlechte Schichtausbildungen. Durch die erzeugte Relativbewegung ergibt sich eine gewisse Zufälligkeit im Schichtaufbau. Dadurch wird das Verfahren insgesamt sehr aufwendig, denn es ist hinsichtlich der verwendeten Materialien, der Verfahrensführung und dergleichen sehr anspruchsvoll.

Ausgehend von dem vorbekannten Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung bzw. von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen weiter zu verbessern, welches wirtschaftlich und einfach anwendbar ist, die Effektivität der Absorption erhöht, hinsichtlich der Basismaterialien und Form der Abschirmelemente größere Variabilität zuläßt, verfahrenstechnisch gut steuerbar ist und insbesondere die Herstellung leichterer Absorberelemente bei mindestens gleichen Absorptionsqualitäten ermöglicht.

Zur technischen Lösung dieser Aufgabe wird vorgeschlagen Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus einem Basismaterial bestehenden Abschirmelementes an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Dispersionsbad mit einer aus einem Element mit hoher Neutroneneinfangssektion und einem elektrolytisch bzw. autokatalytisch abscheidbaren metallischen Element gebildeten Schicht versehen wird, wobei während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem

Dispersionsbad erzeugt wird, wobei das Element mit hoher Neutroneneinfangssektion in einer elektrisch leitenden Verbindung im Dispersionsbad vorliegt.

Es hat sich gezeigt, daß die Ausbildung z. B. einer Bornickelschicht in einem Dispersionsbad bei zeitweiser Relativbewegung zwischen zu beschichtender Oberfläche und dem Dispersionsbad sehr gute Ergebnisse mit sich bringt. Durch die Verwendung leitfähiger Verbindungen von Elementen mit hoher Neutroneneinfangssektion ergibt sich eine gute elektrolytische Steuerbarkeit und es hat sich überraschend gezeigt, daß die Einbauraten erheblich erhöht werden können. Dazu resultiert die Möglichkeit, sehr viel geringere Schichtdicken auszubilden.

Als Elemente mit hoher Neutroneneinfangssektion kommen in Frage Elemente aus der Gruppe Bor, auch in Elementarform oder Borcarbid, Gadolinium, Cadmium, Samarium, Europium oder Dysprosium. Die hohe Neutroneneinfangssektion steht für die Größe des Einfangsquerschnittes für Neutronen des jeweiligen Elementes. Als leitfähige Verbindungen haben sich insbesondere metallische Verbindungen als besonders gut einsetzbar erwiesen. Hierbei sind zu nennen Metallboride wie beispielsweise Eisenborid, Nickelborid und dergleichen. Die Aufzählung ist beispielhaft und in Bezug auf die genannten Elemente erweiterbar. Die Leitfähigkeit steht für die gute elektrolytische Steuerbarkeit, so daß das Verfahren unter weniger anspruchsvollen Randbedingungen mit hoher Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit geführt werden kann.

Als elektrolytisch bzw. autokatalytisch abscheidbares metallisches Element kommen insbesondere in Frage Nickel, Cadmium oder Kupfer. Das Element mit hoher Neutroneneinfangssektion oder seine Verbindungen werden in diesem Metallmatrix mit der entsprechenden Wirkung eingebaut.

Mit besonderem Vorteil wird vorgeschlagen, Isotope der jeweiligen Elemente zu verwenden, die eine vergrößerte Neutroneneinfangssektion aufweisen. So ist beispielsweise bekannt, daß die Verwendung von ^{11}B eine Neutroneneinfangssektion von 0,005 barn bedeutet, während die Verwendung des Isotops ^{10}B 3837 barn bedeutet. Daraus ergeben sich die möglichen geringeren Schichtdicken.

Es ergibt sich somit aufgrund der hohen Einlagerungsraten eine sehr viel größere Effektivität. Die Absorptionsschichten liegen in Größenordnungen von bis zu 800 μm . Darüber hinaus ist ein besonderer Vorteil die Unabhängigkeit des Verfahrens vom Basismaterial. In vorteilhafter Weise ist anorganisches Basismaterial einzusetzen, beispielsweise Stahl, Edelstahl, Borstahl, Titan, Aluminium, Kupfer, Nickel und dergleichen einschließlich entsprechender Legierungen. Trotz seines organischen Charakters kann als Basismaterial Kohlefasermaterial in Betracht gezogen werden. Kohlefasermaterial hat den besonderen Vorteil der galvanotechnischen Herstellbarkeit des Absorptionselementes.

Auch besteht erfindungsgemäß die Möglichkeit, das Absorberelement in fertiggestelltem Zustand oder in Einzelteilen zu fertigen. Aufgrund der Unabhängigkeit vom Basismaterial können sehr einfach bearbeitbare Materialien verwendet werden. Andererseits lassen sich auch sehr komplizierte Formen von Absorberelementen, Behälter, Körbe und dergleichen, vollständig vorfertigen und anschließend erfindungsgemäß beschichten.

Wegen der hohen Einbaurate ist die Abschirmung äußerst effektiv, so daß die Schichten extrem dünn sein können. Somit sind Gewichtseinsparungen um bis zu 50 % in bezug auf nach herkömmlichen Verfahren herstellbare Abschirmelemente möglich. Die derzeit im Behälter-Programm zur Brennelementlagerung verwendeten Lagerinnenbehälter (Körbe) von bisher ca. 10 t lassen sich nach dem

erfindungsgemäßem Verfahren nunmehr in Größenordnungen von 4 bis 6 t herstellen.

Das Basismaterial kann als Fertigteil oder Einzelteil vorgefertigt werden, so daß aus den Einzelteilen fertige Absorberelemente gebildet werden können. Das Zusammensetzen der Absorberelemente oder der Teile von Absorberelementen zu kompletten Lagerstellen oder Tragkörben kann durch kraft- und/oder formschlüssige Verbindungen hergestellt werden. Die Erfindung ermöglicht auch die Beschichtung vollständiger Lagergestelle und Tragkörbe. Die Beschichtung im Dispersionsbad erfolgt entweder chemisch oder elektrolytisch.

Die Relativbewegung zwischen der zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad kann beispielsweise durch eine Bewegung des zu beschichtenden Elementes im Dispersionsbad erfolgen. Bekanntermaßen sind Elemente wie Bor und dergleichen so beschaffen, daß ein Umwälzen oder Umpumpen der Dispersion praktisch nicht wirtschaftlich möglich ist. Jegliches Umwälz- oder Umpumpaggregat würde in kürzester Zeit verschlissen sein. Dennoch soll durch die Relativbewegung einerseits eine weiterhin gute Durchmischung oder eine wiederholte Durchmischung der Dispersion erreicht werden, andererseits eine gerichtete Zuleitung der Dispersion auf die zu beschichtende Oberfläche. Neben der Bewegung des Elementes selbst kann auch die gesamte Beschichtungsanlage zum Zwecke der Erzeugung der Relativbewegung bewegt werden. So ist beispielsweise die Durchführung der Beschichtung in einer Art Trommel denkbar. Die Relativbewegung kann auch durch mechanische Bewegung des Bades, Einblasen Gas, insbesondere Luft, Ultraschallunterstützung sowie Kombinationen davon erfolgen.

Mit besonderem Vorteil wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß die zu beschichtende Oberfläche in dem Dispersionsbad nach oben weisend angeordnet wird. Damit ist gemeint, daß die zu beschichtende Oberfläche derart im

Dispersionsbad angeordnet wird, daß aufgrund der Schwerkraft die in der Dispersion befindlichen Partikel auf die Oberfläche absinken. Diese erfindungsgemäße Anordnungsweise, insbesondere in Kombination mit der zeitweisen Erzeugung einer Relativbewegung zwischen der Oberfläche und dem Dispersionsbad, begünstigt hervorragende Beschichtungsergebnisse.

Mit besonderem Vorteil wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß das Beschichtungsverfahren in einer Keramik- oder Glaswanne durchgeführt wird. Hierdurch wird eine besondere Reinheit des Dispersionsbades gewährleistet.

Mit der Erfindung wird ein einfach durchführbares, wirtschaftliches und sehr effektives Verfahren zur Herstellung von Absorberelementen zur Neutronenabsorption angegeben, welches insbesondere basismaterialunabhängig Absorberelemente herstellbar macht, die bei vergleichbaren Absorptionswirkungen erheblich leichter sind als bekannte Abschirmelemente.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Absorberelemente. Diese sind gekennzeichnet dadurch, daß sie eine aus einem Element mit hoher Neutroneneinfangssektion und Nickel gebildeten Beschichtung aufweisen mit einem Anteil an dem Element oder seiner Verbindung mit hoher Neutroneneinfangssektion bis zu 60 Vol.-% beziehungsweise um 40 Vol.-%. Die Schichtdicke liegt bei 350 bis 500 µm bis zu 800 µm, wobei die Schicht auf einem anorganischen Basismaterial wie Stahl, Titan, Kupfer oder dergleichen ausgebildet ist. Schichtdicken bis 2000 µm sind realisierbar. Die Ausbildung erfolgt chemisch beziehungsweise elektrolytisch. Das Abschirmelement kann in fertiggestellter Form beschichtet worden sein oder aus einzelnen beschichteten Einzelteilen zusammengestellt sein. Als Elektrolyt können beispielsweise in Frage außenstromlos Nickel-Phosphor oder elektrolytisch Nickel.

In einem Versuch wurden herkömmliche Stahlplatten in einem Nickel/Borcarbid-Dispersionsbad elektrolytisch beschichtet. Dabei wurden die Platten alle halbe Stunde in dem Bad gewendet und zeitweise auf und nieder bewegt, um einerseits eine Relativbewegung zwischen den Oberflächen und dem Dispersionsbad zu erzeugen, andererseits die jeweils zu beschichtende Oberfläche nach oben weisend im Bad anzuordnen. Es konnte Borcarbid im Bereich von 40 Vol.-% in die Nickelmatrix eingebaut werden, wie anschließende Analysen ergaben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus einem Basismaterial bestehenden Abschirmelements an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Dispersionsbad mit einer aus einem Element mit hoher Neutroneneinfangssektion und einem elektrolytisch bzw. autokatalytisch abscheidbaren metallischen Element gebildeten Schicht versehen wird, wobei während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird, wobei das Element mit hoher Neutroneneinfangssektion in einer elektrisch leitenden Verbindung im Dispersionsbad vorliegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Element mit hoher Neutroneneinfangssektion wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe Bor, Gadolinium, Cadmium, Samarium, Europium oder Dysporium verwendet wird.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als elektrolytisch bzw. autokatalytisch abscheidbares metallisches Element eines der Elemente aus der Gruppe Nickel, Cadmium oder Kupfer verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als leitende Verbindung des Elementes mit hoher Neutroneneinfangssektion eine metallische Verbindung verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als leitende Verbindung des Elementes mit hoher Neutroneneinfangssektion Metallborid verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Element mit hoher Neutroneneinfangssektion in Form eines Isotopen mit erhöhter Neutroneneinfangssektion verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Relativbewegung durch Bewegung des zu beschichtenden Elementes erzeugt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Relativbewegung durch Einblasen von Gas, und/oder Ultraschallbeschickung erzeugt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung chemisch erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung elektrolytisch erfolgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht von einer Dicke von bis zu 800 µm erzeugt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Element mit hoher Neutroneneinfangssektion oder seine Verbindungen mit bis zu 60 Vol.-% in die Metallmatrix eingebaut wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispersionsbad während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise durchmischt wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Keramik- oder Glaswanne durchgeführt wird.
15. Absorberelement hergestellt nach dem Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dieses aus einem anorganischen Basismaterial mit einer darauf ausgebildeten aus einem Element mit hoher Neutroneneinfangssektion und einem elektrolytisch bzw. autokatalytisch abscheidbaren metallischen Element gebildeten Schicht besteht, wobei in der Beschichtung ein Element mit hoher Neutroneneinfangssektion mit mehr als 20 Vol.-% enthalten ist.